

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 août 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/058648 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/06, 7/13
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/00255
- (22) Date de dépôt international : 22 janvier 2002 (22.01.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
01/01109 26 janvier 2001 (26.01.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COT-  
TARD, François [FR/FR]; 147, rue Louis Rouquier,  
F-92300 Levallois-Perret (FR); DE LA METTRIE,  
Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le  
Vésinet (FR).
- (74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I.,  
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

WO 02/058648 A1

(54) Title: COMPOSITION FOR DIRECT DYEING OF KERATINOUS FIBRES COMPRISING A POLY(VINYLLACTAM)

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE DIRECTE POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLY(VINYLLACTAME) CATIONIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a composition for direct dyeing of keratinous fibres, in particular for human keratinous fibres and more particularly the hair, comprising, in a medium suited for dyeing, at least a direct dye, and additionally at least a cationic poly(vinylactam). The invention also concerns dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et en outre au moins un poly(vinylactame) cationique. L'invention concerne également les procédés et dispositifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

**COMPOSITION DE TEINTURE DIRECTE POUR FIBRES KERATINIQUES  
COMPRENANT UN POLY(VINYLLACTAME) CATIONIQUE**

5 La présente invention concerne une composition de teinture directe des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant au moins un colorant direct et au moins un poly(vinylactame) cationique.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des colorants directs, en particulier des colorants benzéniques nitrés, des colorants azoïques acides, des colorants azoïques cationiques, des colorants anthraquinoniques, des colorants naturels.

Ces colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques  
15 de la composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange réalisé extemporanément d'une composition contenant le ou les colorants directs avec une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

20 Pour localiser le produit de coloration à l'application sur les cheveux afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, les cires ou encore à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis,  
25 engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles  
30 sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un bon état cosmétique à la chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi contenant le ou les colorants directs, et en outre les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

- Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture directe qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles
- 5 sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en apportant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques si on introduit (i) soit dans la composition contenant au moins un colorant direct, soit (ii) dans la composition oxydante utilisée pour la coloration directe éclaircissante, ou (iii) dans les deux compositions à la fois, une quantité efficace
- 10 d'au moins un poly(vinylactame) cationique.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

- La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture directe pour fibres
- 15 kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, qui est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un poly(vinylactame) cationique.

- 20 Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques qui contient au moins un colorant direct, au moins un agent oxydant, et au moins un poly(vinylactame) cationique.

- Par "composition prête à l'emploi", on entend, au sens de l'invention, la composition
- 25 destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou plusieurs compositions.

- L'invention vise également un procédé de teinture directe des fibres kératiniques, en
- 30 particulier des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct et au moins un poly(vinylactame) cationique.

- L'invention vise aussi un procédé de teinture directe éclaircissante des fibres
- 35 kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, et plus particulièrement les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres un mélange extemporané d'une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un

colorant direct, et d'une composition oxydante contenant au moins un agent oxydant; la composition colorante et/ou la composition oxydante contenant au moins un poly(vinylactame) cationique.

- 5 L'invention a également pour objet des dispositifs pour la teinture directe et la teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques ou " kits " à deux compartiments.

Un dispositif à deux compartiments pour la teinture directe selon l'invention comprend un premier compartiment renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un  
10 colorant direct et un deuxième compartiment renfermant au moins un poly(vinylactame) cationique.

D'autres dispositifs à 2 compartiments pour la teinture directe éclaircissante selon l'invention comprennent un compartiment qui renferme une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et un  
15 autre compartiment qui renferme une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, au moins un poly(vinylactame) cationique selon l'invention étant présent dans la composition colorante ou la composition oxydante, ou dans chacune des deux compositions.

- 20 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semblerait que les avantages apportés par les poly(vinylactame) cationiques selon la présente invention et tels que  
25 définis ci-après soient en relation avec un comportement de polymères épaississants de type associatif.

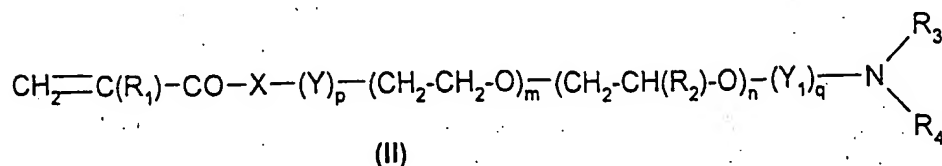
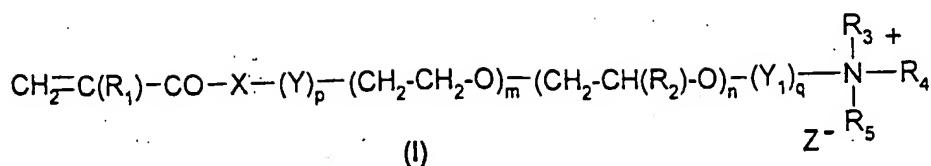
Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

- 30 Leur structure chimique comprend généralement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe, la ou les zones hydrophobes comprenant au moins une chaîne grasse.

#### Polymères polyvinylactames cationiques selon l'invention

- 35 Les polymères poly(vinylactame) cationiques selon l'invention comprennent :

- a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinylactame;
- b) au moins un monomère de structures (I) ou (II) suivantes :



dans lesquelles :

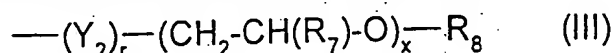
5 X désigne un atome d'oxygène ou un radical  $\text{NR}_6$ ,

$\text{R}_1$  et  $\text{R}_6$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_5$ ,

$\text{R}_2$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

$\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un

10 radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  ou un radical de formule (III) :



$\text{Y}$ ,  $\text{Y}_1$  et  $\text{Y}_2$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_{16}$ ,

$\text{R}_7$  désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou

15 un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

$\text{R}_8$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ ,

$p$ ,  $q$  et  $r$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1,

$m$  et  $n$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100,

$x$  désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

20 Z désigne un anion d'acide organique ou minéral,

sous réserve que :

- l'un au moins des substituants  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  ou  $\text{R}_8$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_9\text{-C}_{30}$ ,

25 - si  $m$  ou  $n$  est différent de zéro, alors  $q$  est égal à 1,

- si  $m$  ou  $n$  sont égaux à zéro, alors  $p$  ou  $q$  est égal à 0.

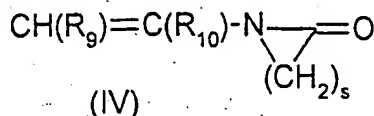
Les polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention peuvent être réticulés ou non réticulés et peuvent aussi être des polymères blocs.

De préférence le contre ion  $Z^-$  des monomères de formule (I) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

De préférence  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1$ - $C_{30}$ .

Plus préférentiellement, le monomère b) est un monomère de formule (I) pour laquelle, encore plus préférentiellement, m et n sont égaux à zéro.

Le monomère vinyl lactame ou alkylvinyl lactame est de préférence un composé de structure (IV) :



dans laquelle :

s désigne un nombre entier allant de 3 à 6,

$R_9$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_5$ ,

$R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_5$ .

sous réserve que l'un au moins des radicaux  $R_9$  et  $R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène.

Encore plus préférentiellement, le monomère (IV) est la vinylpyrrolidone.

Les polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs monomères supplémentaires, de préférence cationiques ou non ioniques.

A titre de composés plus particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les terpolymères suivants comprenant au moins :

a)-un monomère de formule (IV),

b)-un monomère de formule (I) dans laquelle  $p=1$ ,  $q=0$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_5$  et  $R_5$  désigne un radical alkyle en  $C_9$ - $C_{24}$  et

c)-un monomère de formule (II) dans laquelle  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_5$ .

Encore plus préférentiellement, on utilisera les terpolymères comprenant, en poids, 40 à 5 95% de monomère (a), 0,1 à 55% de monomère (c) et 0,25 à 50% de monomère (b).  
De tels polymères sont décrits dans la demande de brevet WO-00/68282 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

Comme polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon l'invention, on utilise notamment 10 les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone /diméthylaminopropylméthacrylamide/ tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / 15 diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.

La masse moléculaire en poids des polymères poly(vinyl lactame) cationiques selon la présente invention est de préférence comprise entre 500 et 20 000 000. Elle est plus 20 particulièrement comprise entre 200 000 et 2 000 000 et encore plus préférentiellement comprise entre 400 000 et 800 000.

Dans la composition de teinture selon l'invention, le ou les poly(vinyl lactame) cationiques décrits ci-dessus sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture prête à l'emploi. Plus 25 préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

#### Colorants directs

Les colorants directs utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi les 30 colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

35

Parmi les colorants directs benzéniques utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les composés suivants:

- 1,4-diamino-2-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylaminobenzène
- 1-amino-2-nitro-4-bis( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1,4-Bis( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène
- 5 -1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-benzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)( $\beta$ -hydroxyéthyl)-aminobenzène
- 1-amino-3-méthyl-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène
- 1-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène
- 10 -1,2-Diamino-4-nitrobenzène
- 1-amino-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1,2-Bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène
- 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène
- 15 -1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène
- 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 1-Méthoxy-2- $\beta$ -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène
- 20 -1- $\beta$ -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 25 -1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 1- $\beta$ -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 30 -1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-4- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

Parmi les colorants directs azoïques utilisables selon l'invention on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144,  
35 WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.



Parmi ces composés on peut tout particulièrement citer les colorants suivants:

- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-1H-Imidazolium,
- chlorure de 1,3-diméthyl-2-[(4-aminophényl)azo]-1H-Imidazolium,
- méthylsulfate de 1-méthyl-4-[(méthylphénylhydrazono)méthyl]-pyridinium.

5

On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3<sup>e</sup> édition :

- Disperse Red 17
- Acid Yellow 9
- 10 -Acid Black 1
- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- 15 -Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- Acid Red 33
- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- 20 -Acid Yellow 23
- Acid Orange 24
- Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

25

Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants :

- Disperse Red 15
- Solvent Violet 13
- Acid Violet 43
- 30 -Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- Disperse Violet 8
- Disperse Blue 3
- 35 -Disperse Red 11
- Acid Blue 62

- Disperse Blue 7
- Basic Blue 22
- Disperse Violet 15
- Basic Blue 99

5 ainsi que les composés suivants :

- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
- 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
- 1-Aminopropylaminoanthraquinone
- 5-β-hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone

10 -2-Aminoéthylaminoanthraquinone

- 1,4-Bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

Parmi les colorants aziniques on peut citer les composés suivants :

- Basic Blue 17

15 -Basic Red 2.

Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

- Basic Green 1

20 -Acid blue 9

- Basic Violet 3

- Basic Violet 14

- Basic Blue 7

- Acid Violet 49

25 -Basic Blue 26

- Acid Blue 7

Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

30 -2-β-hydroxyéthylamino-5-[bis-(β-4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone

- 2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone

- 3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine

- 3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

- 3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

35

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

Dans ladite composition, le rapport en matières actives des concentrations du ou des colorants directs aux poly(vinylactame) cationiques selon l'invention, est compris entre 0,01 et 1000 et de préférence entre 1 et 10.

Plus particulièrement, les compositions selon l'invention peuvent contenir en outre au moins un polymère amphotère ou un polymère cationique différent des poly(vinylactame) cationiques selon la présente invention.

#### Polymères cationiques

Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

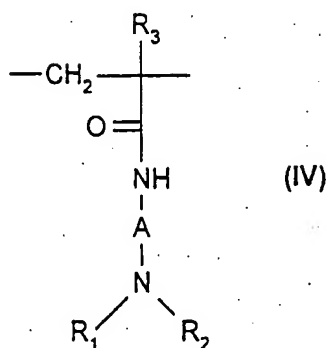
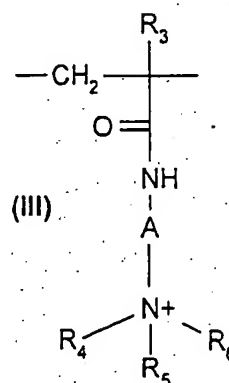
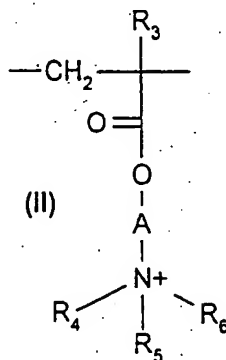
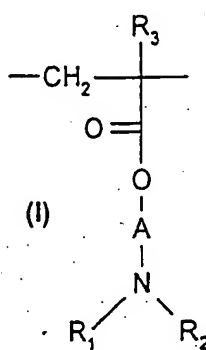
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

- 5 Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

- 10 (1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



15

dans lesquelles:

$\text{R}_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{CH}_3$ ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe

20

hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

- 5 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;
- X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

10 Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques. Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- 15 - les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC® par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous
- 20 la dénomination BINA QUAT P 100® par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN® par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT®" par
- 25 la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER® 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713® par la
- 30 société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10® par ISP,

- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT® HS 100" par la société ISP.

5 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR®" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR®" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires  
10 d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium :

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et  
15 décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrymidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.  
Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les  
20 produits vendus sous la dénomination "Celquat® L 200" et "Celquat® H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements  
25 cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.  
De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR® C13 S, JAGUAR® C 15, JAGUAR® C 17 ou JAGUAR® C162 par la  
société MEYHALL.

30 (5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels  
35 polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

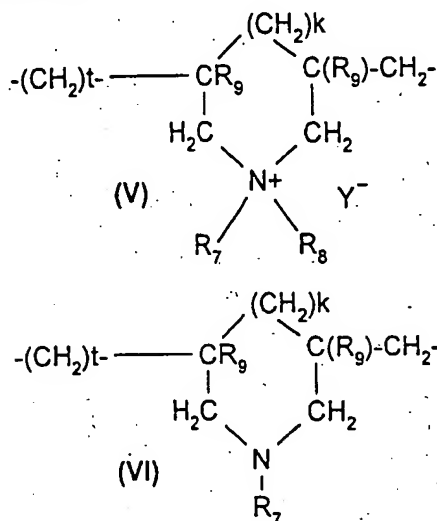
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine® F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett® 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170®" ou "Delsette® 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

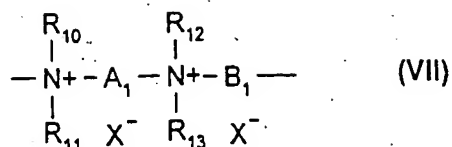


formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>9</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), ou R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat® 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT® 550".

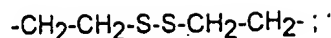
(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :





formule (VII) dans laquelle :

- R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub> représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>14</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>14</sub>-D où R<sub>14</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;
- A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et
- X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;
- A<sub>1</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>12</sub> peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A<sub>1</sub> désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B<sub>1</sub> peut également désigner un groupement - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- dans lequel n est compris entre 1 et 100 et de préférence entre 1 et 50, et D désigne :
- un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :
    - (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-
    - [CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O]<sub>y</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-
 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;
  - un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
  - un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule :  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ .

De préférence,  $\text{X}^-$  est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise

5 entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330,

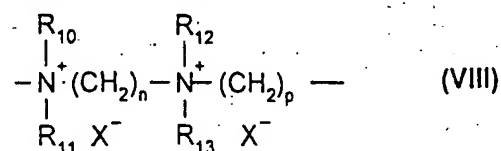
2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853,

2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432,

3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et

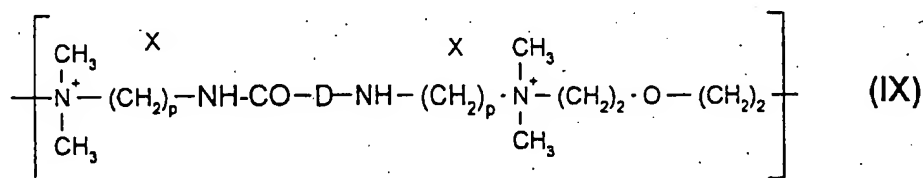
10 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



15 dans laquelle  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ,  $n$  et  $p$  sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et,  $\text{X}^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

20 (11) Les polyammoniums quaternaires constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



dans laquelle  $p$  désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ,  $\text{D}$  peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-$  dans lequel  $r$  désigne un nombre égal à 4

25 ou à 7,  $\text{X}^-$  est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol® AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

5 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

(13) Les polyamines comme le Polyquart H® vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

10

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de " SALCARE® SC 92 " par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de " SALCARE® SC 95 " et " SALCARE® SC 96 " par la Société ALLIED COLLOIDS.

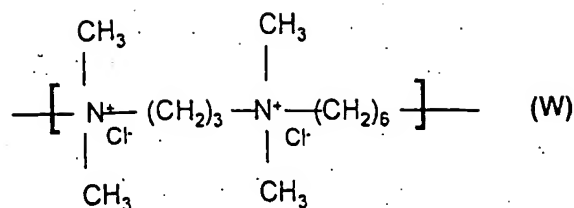
15  
20  
25

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

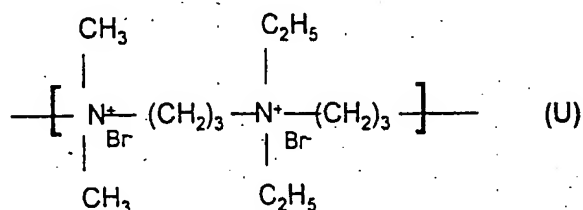
30

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :

35



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



5

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

La concentration en polymère cationique différent des poly(vinylactame) cationiques de l'invention dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

#### 15 Polymères amphotères

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.
- On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART® KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT® 280, MERQUAT® 295 et MERQUAT® PLUS 3330 par la société CALGON.

- (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
  - b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
  - c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

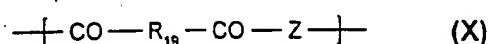
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

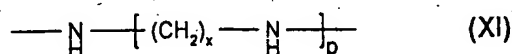
- On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL 47® par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



- 10 dans laquelle R<sub>19</sub> représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono  
15 ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical :



où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

- ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la  
20 dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

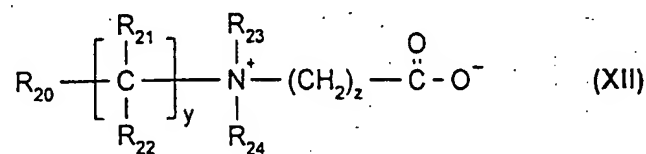


- c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH- dérivant de  
25 l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

- 5 Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

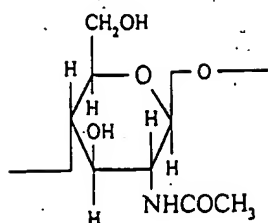


- 10 dans laquelle  $R_{20}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $y$  et  $z$  représentent un nombre entier de 1 à 3,  $R_{21}$  et  $R_{22}$  représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{23}$  et  $R_{24}$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{23}$  et  $R_{24}$  ne dépasse pas 10.
- 15 Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

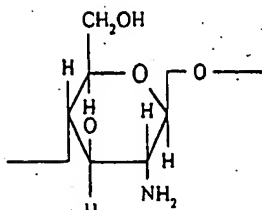
A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301® par la société SANDOZ.

20

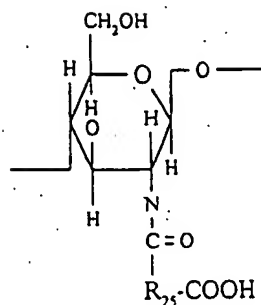
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :



(XIII)



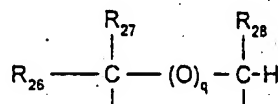
(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R<sub>25</sub> représente un

5 radical de formule :



dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;

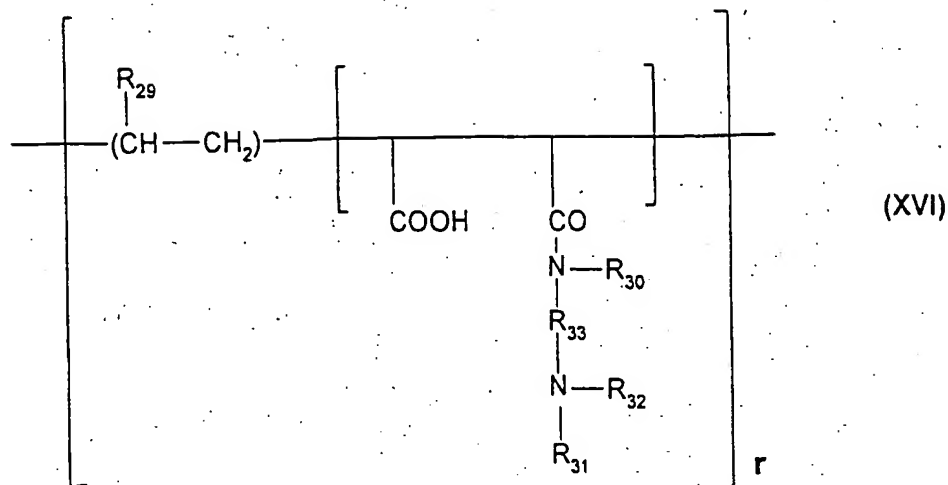
si q=0, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub>, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène; un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub> étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

15 ou si q=1, R<sub>26</sub>, R<sub>27</sub> et R<sub>28</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN®" par la société JAN DEKKER.

20 (7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :





dans laquelle  $R_{29}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $R_{30}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{31}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{32}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la

5 formule :  $\text{---}R_{33}\text{---N(R}_{31}\text{)}_2$ ,  $R_{33}$  représentant un groupement  $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---}$ ,  $R_{31}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus,

ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

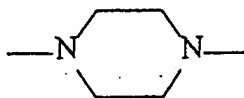
- 10  $r$  est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type  $\text{---D---X---D---X---}$  choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7

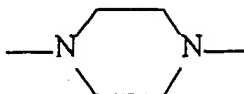
- 20 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote,

de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

5 b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



10 et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou  
15 une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine.  
20 Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

25

Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

30

Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs. Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

5            (i) Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les  
10 alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) sulfosuccinates, les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) éthersulfosuccinates, les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) amidesulfosuccinates ; les alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )  
15 sulfoacétates ; les acyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) sarcosinates et les acyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12  
20 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut  
25 également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl ( $C_6$ - $C_{24}$ ) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

30

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

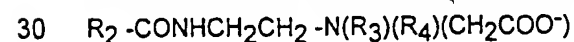
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions  
35 Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être

notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.

15 (iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bêtaïnes, les sulfobêtaïnes, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bêtaïnes ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobêtaïnes.

25 Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ , C représente  $-(\text{CH}_2)_z-\text{Y}'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

X' désigne le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$  ou un atome d'hydrogène

Y' désigne  $-\text{COOH}$  ou le radical  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{SO}_3\text{H}$

- 5 R<sub>2</sub>' désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>g</sub>  $-\text{COOH}$  présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

- 10 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

- 15 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

(iv) Tensioactifs cationiques :

- 20 Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les
- 25 oxydes d'amines à caractère cationique.

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

30

Agents épaississants additionnels

- Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de
- 35 guar et ses dérivés( hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de

xanthane, gomme de scléroglycane...), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN® TR1 ou TR2 par la  
5 société GOODRICH, SALCARE® SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN® 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et ELFACOS® T210 et T212 par la société AKZO.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

10

Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou  
15 des polyols ou éthers de polyols tels que, par exemple, les éthers monométhylque, monoéthylque et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors  
20 être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition colorante peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration directe, tels que divers adjuvants usuels  
25 comme des séquestrants, des conservateurs, des polymères associatifs autres que ceux de l'invention, et en particulier des polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses  
30 attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Dans la composition prête à l'emploi avec agent oxydant (composition de teinture éclaircissante), l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène,  
35 le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est

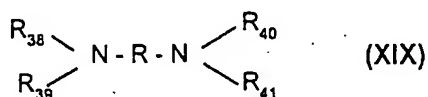
particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

- On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

- Le pH de la composition prête à l'emploi [composition sans oxydant prête à l'emploi ou composition résultant du mélange de la composition tinctoriale et de la composition oxydante], est généralement compris entre les valeurs 2 et 12. Il est de préférence compris entre 3 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

- Plus préférentiellement lorsque la composition contient un agent oxydant pour l'éclaircissement des fibres, le pH du mélange prêt à l'emploi est supérieur à 7 et encore plus préférentiellement supérieur à 8.

- Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



- dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>38</sub>, R<sub>39</sub>, R<sub>40</sub> et R<sub>41</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

- Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition sans oxydant prête à l'emploi, ou la composition réalisée extemporanément

- au moment de l'emploi à partir des compositions colorante et oxydante décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

- Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition colorante contenant au moins un colorant direct mais sans poly(vinylactame) cationique conforme à l'invention, une autre composition contenant au moins un poly(vinylactame) cationique conforme à la présente invention et à mélanger au moment de l'emploi ces deux compositions avec la composition oxydante, puis à appliquer et laisser agir le mélange comme précédemment.

- Dans un procédé préféré de l'invention, lorsqu'il s'agit de teinture directe (avec une composition colorante) ou d'une teinture directe éclaircissante (avec une composition colorante et une composition oxydante), la composition colorante et/ ou la composition oxydante renferment au moins un polymère cationique différent des poly(vinylactame) cationiques de l'invention ou un polymère amphotère et au moins un tensio-actif.

- Un exemple concret illustrant l'invention est indiqué ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

**EXEMPLE :**

On a préparé les compositions suivantes :

- (exprimées en grammes)

**Composition oxydante :**

- |                              |              |
|------------------------------|--------------|
| Alcool gras.....             | 2,3          |
| Alcool gras oxyéthyléné..... | 0,6          |
| Amide grasse.....            | 0,9          |
| Glycérine.....               | 0,5          |
| Peroxyde d'hydrogène.....    | 7,5          |
| parfum.....                  | qs           |
| Eau déminéralisée.....       | qsp..... 100 |



Composition colorante :

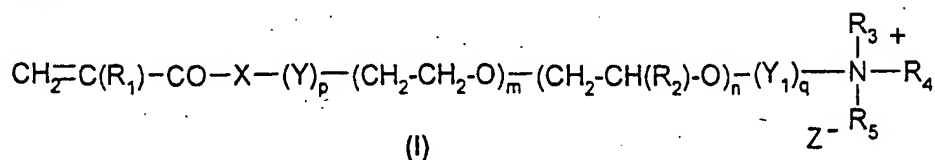
alcools gras oxyéthylénés.....	32,5
Acide oléique.....	2
Alcool oléique.....	1,8
Amide gras.....	4
Glycérine.....	3
Polymère cationique de formule (W) en solution à 60% dans l'eau.....	2
Polymère amphotère (Merquat 280).....	2
Agent séquestrant.....	qs
Réducteur.....	qs
Ammoniaque (20% NH <sub>3</sub> ).....	8
Diamino-1,4-nitro-2-benzène .....	0,6
Polymère selon l'invention**.....	0,3MA*
Eau.....qsp.....	100

MA\* = Matière Active

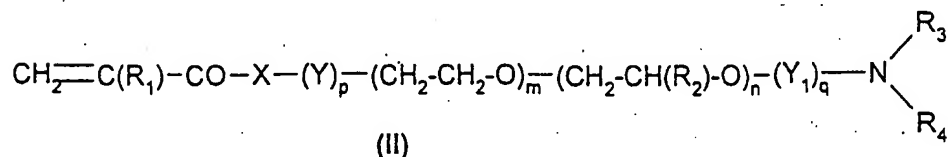
- 5 Le polymère selon l'invention\*\* est un terpolymère vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide/ chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidoammonium proposé par la Société ISP sous la référence POLYMER ACP-1234.
- 10 La composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 parties de composition oxydante.  
On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.
- 15 On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampooing standard, à nouveau rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.  
Les cheveux ont été teints dans une nuance rouge puissante.

REVENDICATIONS

1. Composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un poly(vinylactame) cationique comprenant :
- 5 a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkylvinylactame;
- b) au moins un monomère de structures (I) ou (II) suivantes :



10



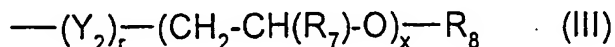
dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène ou un radical  $\text{NR}_6$ ,

- 15  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_6$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_5$ ,

$\text{R}_2$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

$\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$  ou un radical de formule (III) :



- 20 Y,  $\text{Y}_1$  et  $\text{Y}_2$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkylène linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2-\text{C}_{16}$ ,

$\text{R}_7$  désigne un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_4$  ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ ,

$\text{R}_8$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$ ,

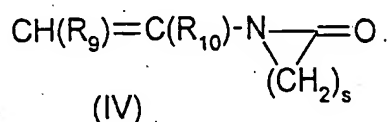
- 25 p, q et r désignent, indépendamment l'un de l'autre, soit la valeur zéro, soit la valeur 1, m et n désignent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier allant de 0 à 100, x désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

Z désigne un anion d'acide organique ou minéral,

sous réserve que :

- l'un au moins des substituants  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  ou  $R_8$  désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_9-C_{30}$ ,
- si  $m$  ou  $n$  est différent de zéro, alors  $q$  est égal à 1,
- 5 - si  $m$  ou  $n$  sont égaux à zéro, alors  $p$  ou  $q$  est égal à 0.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le monomère vinyl lactame ou alkylvinylactame est un composé de structure (IV) :



10

dans laquelle :

$s$  désigne un nombre entier allant de 3 à 6,

$R_9$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ ,

$R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ ,

15 sous réserve que l'un au moins des radicaux  $R_9$  et  $R_{10}$  désigne un atome d'hydrogène.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait que le monomère de formule (IV) est la vinylpyrrolidone.

20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que dans les formules (I) ou (II), les radicaux  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{30}$ .

25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le monomère b) est un monomère de formule (I).

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que dans la formule (I),  $m$  et  $n$  sont égaux à zéro.

30

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le contre ion  $Z^-$  des monomères de formule (I) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le ou les polymères poly(vinylactame) cationiques contiennent un ou plusieurs monomères supplémentaires cationiques ou non ioniques.
- 5
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le poly(vinylactame) cationique est un terpolymère comprenant :
- a)-un monomère de formule (IV),
- b)-un monomère de formule (I) dans laquelle  $p=1$ ,  $q=0$ ,  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$  et  $R_5$  désigne un radical alkyle en  $C_9-C_{24}$  et
- 10 c)-un monomère de formule (II) dans laquelle  $R_3$  et  $R_4$  désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_5$ .
- 15 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le terpolymère comprend en poids, 40 à 95% de monomère (a), 0,25 à 50% de monomère (b) et 0,1 à 55% de monomère (c).
- 20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les poly(vinylactame) cationiques sont choisis parmi les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de cocoyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone /
- 25 diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidopropylammonium.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en poids des poly(vinylactame) cationiques est
- 30 comprise entre 500 et 20 000 000, de préférence comprise entre 200 000 et 2 000 000 et plus préférentiellement comprise entre 400 000 et 800 000.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait le ou les poly(vinylactame) cationiques sont utilisés en une quantité variant de
- 35 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait le ou les poly(vinyl lactame) cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

5

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant direct est choisi parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

10

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs sont présents dans des concentrations allant de 0,001 à 20% et de préférence de 0,005 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le rapport en matières actives des concentrations du ou des colorants directs aux poly(vinyl lactame) cationiques définis à l'une quelconque des revendications 1 à 12, est compris entre 0,01 et 1000 et de préférence entre 1 et 10.

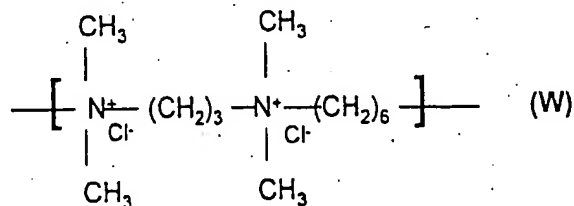
20

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère amphotère ou un polymère cationique différent des poly(vinyl lactame) cationiques définis à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

25

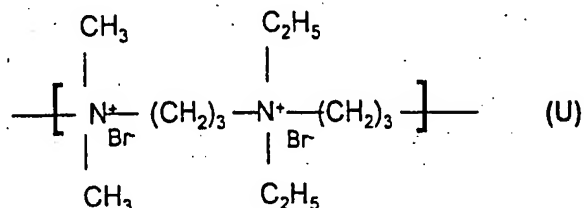
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un poly(ammonium quaternaire) constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :

30



20. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un poly(ammonium quaternaire) constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :

5



21. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthylallylammonium.

10

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10 %, de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

15

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

20

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que les tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence 0,5 à 30% en poids du poids total de la composition.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 2 à 12.

25

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent oxydant.

30

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou

ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que l'agent oxydant  
5 est le peroxyde d'hydrogène.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

10 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH supérieur à 7 et de préférence supérieur à 8.

31. Procédé de teinture directe des fibres kératiniques, en particulier des fibres  
kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'il  
15 consiste à appliquer sur les fibres une composition de teinture telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 25.

32. Procédé de teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier  
des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le  
20 fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition résultant du mélange extemporané d'une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et d'une composition oxydante contenant un agent oxydant, la composition colorante et/ou la composition oxydante contenant au moins un poly(vinylactame) cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

25 33. Procédé selon les revendications 31 ou 32, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition de teinture directe ou de teinture directe éclaircissante, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les  
30 fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

34. Procédé de teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier des  
fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait  
35 qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir d'une composition colorante comprenant au moins un colorant direct, mais sans poly(vinylactame) cationique tel que

défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, une autre composition contenant au moins un poly(vinylactame) cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12, et une composition oxydante, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à

5 rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

35. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications 31-34, caractérisé par le fait que la composition colorante et/ou la composition oxydante renferment au

10 moins un polymère cationique ou amphotère tels que définis à l'une quelconque des revendications 18 à 21 et au moins un tensio-actif.

36. Dispositif à deux compartiments ou " Kit " pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux,

15 caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition contenant au moins un colorant direct, et un autre compartiment renferme une composition comprenant au moins un poly(vinylactame) cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

20 37. Dispositifs à deux compartiments ou " Kits " pour la teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition colorante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et un autre compartiment renferme une composition oxydante contenant

25 un agent oxydant, au moins un poly(vinylactame) cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12 étant présent dans la composition colorante ou dans la composition oxydante, ou dans chacune des deux compositions.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 02/00255

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7    A61K7/06    A61K7/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7    A61K    C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 956 430 A (TAZI MOHAMMED) 11 September 1990 (1990-09-11) claims 1-11	
A	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 November 2000 (2000-11-16) cited in the application	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">7 June 2002</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14/06/2002</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Stienon, P</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00255

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4956430	A	11-09-1990	CA 2014353 A1 01-11-1990
			EP 0471743 A1 26-02-1992
			JP 4504874 T 27-08-1992
			WO 9013577 A1 15-11-1990
WO 0068282	A	16-11-2000	US 6207778 B1 27-03-2001
			AU 4200800 A 21-11-2000
			BR 0010360 A 13-02-2002
			CN 1350558 T 22-05-2002
			EP 1194460 A1 10-04-2002
			WO 0068282 A1 16-11-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D e Internationale No  
PCT/FR 02/00255

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/06 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 956 430 A (TAZI MOHAMMED) 11 septembre 1990 (1990-09-11) revendications 1-11	
A	WD 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 novembre 2000 (2000-11-16) cité dans la demande	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé  
  
Stienon, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

membres de familles de brevets

C e Internationale No

PCT/FR 02/00255

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4956430	A	11-09-1990	CA 2014353 A1	01-11-1990
			EP 0471743 A1	26-02-1992
			JP 4504874 T	27-08-1992
			WO 9013577 A1	15-11-1990
WO 0068282	A	16-11-2000	US 6207778 B1	27-03-2001
			AU 4200800 A	21-11-2000
			BR 0010360 A	13-02-2002
			CN 1350558 T	22-05-2002
			EP 1194460 A1	10-04-2002
			WO 0068282 A1	16-11-2000